

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-048827

(43)Date of publication of application : 18.02.2000

(51)Int.Cl.

H01M 6/08

H01M 2/02

H01M 4/06

H01M 4/52

(21)Application number : 10-
215682

(71)Applicant : MATSUSHITA
ELECTRIC IND CO
LTD

(22)Date of filing :

30.07.1998 (72)Inventor : HOSHINA YASUKO
FUJIWARA KYOKO
NOYA SHIGETO
MOTOTANI YUJI

(54) ALKALINE BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve a strong load discharge characteristic after being preserved at a high temperature by providing a metallic positive electrode case forming a conductive coating film on the inside surface, a positive electrode mix making contact with the conductive coating film in it and a negative electrode arranged so as to face opposite to the positive electrode mix, including nickel oxyhydroxide as an active material in the positive electrode mix.

SOLUTION: A positive electrode mix contains manganese dioxide and nickel oxyhydroxide, and the compounding ratio is set to 20 to 90 wt.% in the manganese dioxide and 80 to 10 wt.% in the nickel oxyhydroxide. The positive electrode mix preferably contains graphite of 3 to 8 pts.wt. with respect to 100 pts.wt. of an active material. A battery forming a conductive coating film in a positive electrode case and using the positive electrode mix by mixing the nickel oxyhydroxide with the manganese dioxide, is improved in 1,000 mA continuous discharge performance of an initial degree more than a battery of not mixing the nickel oxyhydroxide. However, a battery having no conductive coating film formed inside the positive electrode case even if the nickel oxyhydroxide is mixed, drastically is degraded in performance after

being preserved at 60° C for a month.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-48827

(P2000-48827A)

(43) 公開日 平成12年2月18日 (2000.2.18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 M	6/08	H 0 1 M	6/08 A 5 H 0 0 3
	2/02		2/02 E 5 H 0 1 1
	4/06		4/06 E 5 H 0 1 5
	4/52		4/52 5 H 0 2 4

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-215682

(22) 出願日 平成10年7月30日 (1998.7.30)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 保科 康子

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

(72) 発明者 藤原 教子

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

(74) 代理人 100072431

弁理士 石井 和郎

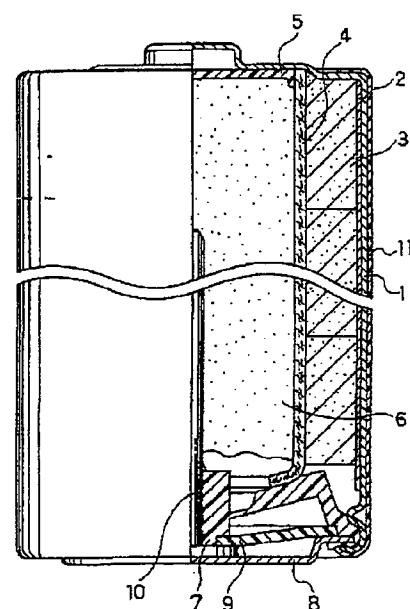
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカリ電池

(57) 【要約】

【課題】 高温保存後においても優れた強負荷放電特性を維持できるアルカリ電池を提供することを目的とする。

【解決手段】 内面に導電性被膜を形成した金属製の正極ケース、前記正極ケース内に収容されて前記導電性被膜に接している正極合剤、および前記正極合剤にセパレータを介して対向して配された負極を具備し、前記正極合剤が活物質として少なくともオキシ水酸化ニッケルを含有するアルカリ電池。



- | | |
|---------|---------|
| 1 正極ケース | 3 正極合剤 |
| 2 導電性被膜 | 6 ゲル状負極 |

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 内面に導電性被膜を形成した金属製の正極ケース、前記正極ケース内に収容されて前記導電性被膜に接している正極合剤、および正極合剤にセパレータを介して対向して配された負極を具備し、前記正極合剤が活物質として少なくともオキシ水酸化ニッケルを含有することを特徴とするアルカリ電池。

【請求項 2】 前記正極合剤は、二酸化マンガンをオキシ水酸化ニッケルを含有し、その配合比が二酸化マンガ
ン 20～90 wt%、オキシ水酸化ニッケル 80～10
wt% である請求項 1 記載のアルカリ電池。

【請求項 3】 前記正極合剤が、前記活物質 100 重量部に対して、3～8 重量部の黒鉛を含む請求項 1 または 2 記載のアルカリ電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、二酸化マンガ
ンと炭素剤を主材料とした正極合剤を、金属製正極ケース内に密着させて収納したアルカリ電池の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】アルカリマンガン電池は、正極端子を兼ねる正極ケースの中に、正極ケースに密着して円筒状の正極合剤が配置され、その中央にセパレータを介してゲル状負極が配置された構造を有する。最近、これらの電池の使用される機器は、負荷が大きくなり、用いる電池も強負荷放電に優れる性能が要望されている。そこで、正極合剤にオキシ水酸化ニッケルを混合することによって、強負荷放電性能に優れた電池を作製することが検討されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、オキシ水酸化ニッケルは、二酸化マンガと比較して、保存安定性が低い。特に、高温で保存した場合、オキシ水酸化ニッケルは、自己放電が大きいため、保存後のオキシ水酸化ニッケルを含む電池は、従来の電池よりも、強負荷放電性能が低下する。また、正極ケースと正極合剤が直接接触する構成であると、電池の保存中に二酸化マンガ
ンやオキシ水酸化ニッケルなどによる酸化作用によって、正極ケースの表面に薄い酸化被膜が形成され、ケースと正極合剤との電気的接触状態が悪くなり、電池の保存性能が低下する。特に、オキシ水酸化ニッケルは、二酸化マンガと比較して電位が高く、還元作用が大きいため、オキシ水酸化ニッケルを含まない電池よりも、正極ケースの表面の酸化の割合が大きくなる。

【0004】このように、オキシ水酸化ニッケルを添加した電池は、放電可能な正極活物質の量の減少、および正極ケースと正極合剤間の抵抗の増大などによって、オキシ水酸化ニッケルを含まない電池よりも高温保存後の強負荷放電特性が劣るという問題があった。本発明は、

上記課題に鑑み、高温保存後の強負荷放電特性を向上させたアルカリ電池を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明のアルカリ電池は、内面に導電性被膜を形成した金属製の正極ケース、前記正極ケース内に収容されて前記導電性被膜に接している正極合剤、および正極合剤にセパレータを介して対向して配された負極を具備し、前記正極合剤が活物質として少なくともオキシ水酸化ニッケルを含有することを特徴とする。ここにおいて、正極合剤は、二酸化マンガ
ンとオキシ水酸化ニッケルを含有し、その配合比が二酸化マンガ
ン 20～90 wt%、オキシ水酸化ニッケル 80～10 wt% であることが好ましい。また、正極合剤が、前記活物質 100 重量部に対して、3～8 重量部の黒鉛を含むことが好ましい。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明は、電池の強負荷放電特性を向上させるために、正極合剤にオキシ水酸化ニッケルを添加し、正極ケースの内側に導電性被膜を形成したものである。オキシ水酸化ニッケルの自己放電を補い、かつ高温保存後の電池の強負荷放電性能を維持するには、正極合剤中のオキシ水酸化ニッケルの割合を多くすることが考えられる。しかし、オキシ水酸化ニッケルは、二酸化マンガ
ンより高価なため、その添加量を増やすと、電池の単価が高くなる。したがって、オキシ水酸化ニッケルを適当な割合に抑え、かつ自己放電を抑制して強負荷放電特性を維持するには、オキシ水酸化ニッケルの還元を抑制する必要がある。

【0007】本発明は、オキシ水酸化ニッケルの還元を抑制するために、正極ケースの内側に導電性被膜を形成したものである。また、正極ケースの内側に、導電性被膜を形成すると、酸化力のあるオキシ水酸化ニッケルや二酸化マンガ
ンによって正極ケースの内壁表面に酸化被膜が形成されるのを抑制でき、保存後における正極ケースと正極合剤間の抵抗の上昇を抑制することができるという効果も期待できる。したがって、上記のような構成をとることによって、電池の保存特性を向上させ、高温保存後の強負荷放電性能を向上させることができる。

【0008】正極ケースに形成する導電性被膜は、正極合剤と導電性被膜の界面において、オキシ水酸化ニッケルおよび二酸化マンガ
ンによって、酸化被膜が形成されないものが好ましく、膨張黒鉛、人造黒鉛および薄片強化黒鉛等の導電性炭素などが挙げられる。正極合剤中の二酸化マンガ
ンとオキシ水酸化ニッケルの配合比は、二酸化マンガ
ンが 20～90 wt%、オキシ水酸化ニッケルが 80～10 wt% であると、初度および高温保存後の放電特性に優れて好適である。特に、二酸化マンガ
ンを 50～90 wt%、オキシ水酸化ニッケルを 50～10 wt% に規制すると、効果的である。

【0009】正極合剤中に添加する炭素材料は、黒鉛等

が適当で、その含有量は、正極活物質100重量部に対して、3～8重量部であるのが好適である。黒鉛の添加量が、3重量部よりも少ないと、正極合剤の導電性が低下して放電時間が短くなる。また、正極合剤の強度も低下する。黒鉛の添加量が、8重量部よりも多くなると、相対的に活物質の量が減るため、放電時間が短くなる。

【0010】

【実施例】図1は本発明の一実施例におけるアルカリ電池の一部を断面にした正面図である。この電池は、以下のようにして製造される。1は、ニッケルめっきされた鋼からなる正極ケースを表す。この正極ケース1の内面には、図2に示されるように、導電性被膜2が形成されている。この正極ケース1の内部には、二酸化マンガ
ンと黒鉛を主構成材とする短筒状の正極合剤成型体の複数個が挿入され、ケース内において再加圧することによりケース1の内面に密着される。こうしてケース内に充填された正極合剤3の内側に、セパレータ4および絶縁キャップ5を挿入した後、セパレータの内側にゲル状亜鉛*

*負極6が注入される。ゲル状負極6は、ゲル化剤のポリアクリル酸ソーダ、アルカリ電解液、および負極活物質の亜鉛粉末からなる。次に、樹脂製封口板7、負極端子を兼ねる底板8、および絶縁ワッシャ9と一体化された負極集電体10をゲル状負極6中に差し込み、正極ケース1の開口端部を封口板7の端部を介して底板8の周縁部にかしめつけて正極ケース1の開口部を密着する。次いで、正極ケース1の外表面に外装ラベル11を被覆する。こうしてアルカリ電池が完成する。

【0011】《実施例1》二酸化マンガ、オキシ水酸化ニッケルおよび膨張黒鉛粉末とを表1に示す重量比で配合し、さらに活物質100重量部に対して、電解液1重量部を混合した後、造粒し、加圧成型して正極合剤を作製した。電解液には、水酸化カリウムの41wt%の水溶液を用いた。

【0012】

【表1】

電池 No.	正極合剤（重量比）			導電性 被膜	放電持続時間（比）	
	二酸化 マンガ	オキシ水酸 化ニッケル	黒鉛		初度	保存後
1	100	0	5	有	105	45
2	95	5	5	有	108	47
3	90	10	5	有	111	52
4	80	20	5	有	116	60
5	50	50	5	有	121	61
6	20	80	5	有	117	62
7	0	100	5	有	111	60
8	100	0	5	無	100	40
9	90	10	5	無	103	35
10	80	20	5	無	106	30
11	50	50	5	無	112	32
12	20	80	5	無	110	34
13	0	100	5	無	108	33

【0013】正極ケース1の内側に、導電性炭素を主材料とする導電性被膜用塗料を塗布した後、乾燥して導電性被膜2を形成した。導電性被膜の厚さは、5μmであった。そして、上記のようにして作製した正極合剤と正極ケースを用いて、図1に示す単3サイズのアルカリ電池No. 1～7を作製した。比較例として、正極ケース1の内側に導電性被膜2を形成しない以外は、実施例1と同様にしてアルカリ電池No. 8～13を作製した。

【0014】上記のそれぞれの電池について、初度および60℃で1ヶ月間保存後に、常温下、1000mAの定電流で連続放電を行い、電圧が終止電圧0.9Vに至るまでの持続時間を測定した。表1には、各電池10個の平均値を示した。なお、オキシ水酸化ニッケルを含まず、正極ケース内側に導電性被膜を形成していない電池

No. 8の初度の持続時間を100として示した。

【0015】表1から明らかなように、正極ケースに導電性被膜を形成し、二酸化マンガにオキシ水酸化ニッケルを混合した正極合剤を用いた電池（No. 2～7）は、初度の1000mA連続放電性能が、オキシ水酸化ニッケルを混合しない電池（No. 1）より向上した。しかし、オキシ水酸化ニッケルを混合しても、正極ケース内側に導電性被膜を形成しなかった電池（No. 9～13）は、60℃で1ヶ月間保存した後の性能の劣化が著しく、オキシ水酸化ニッケルを添加しない電池（No. 8）より、放電性能が低下した。正極ケースに導電性被膜を形成した電池は、オキシ水酸化ニッケルの自己放電を抑制することが可能になり、高温保存後の高負荷放電性能が良好であった。特に、オキシ水酸化ニッケル

の正極活物質中に占める割合が、20～80wt%であると、放電特性の優れた電池が得られた。

【0016】《実施例2》二酸化マンガンを50wt%、オキシ水酸化ニッケル50wt%の活物質100重量部に対し、表2に示す重量比で黒鉛を混合する他は、実施例1と同様にして正極合剤を作製した。そして、実施例*

*1と同様にして、アルカリ電池No. 14～17を作製した。これらの電池について、上記と同様の条件下で測定した持続時間を表2に示した。

【0017】

【表2】

電池 No.	正極合剤 (重量比)			導電性 被膜	放電持続時間(比)	
	二酸化 マンガ	オキシ水酸 化ニッケル	黒鉛		初度	保存後
14	50	50	1	有	116	58
15	50	50	3	有	120	60
16	50	50	8	有	118	59
17	50	50	10	有	108	54

【0018】表2より、正極活物質100重量部に、黒鉛3～8重量部を添加した電池は、放電特性に優れており、高温保存後も優れた放電特性を示した。

【0019】

【発明の効果】上記のように、本発明によれば、高温保存後も優れた強負荷放電特性を有するアルカリ電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例におけるアルカリ電池の一部を断面にした正面図である。

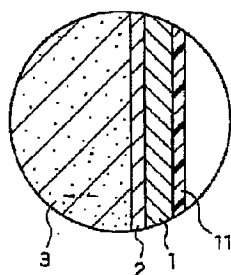
【図2】同電池の要部の拡大図である。

【符号の説明】

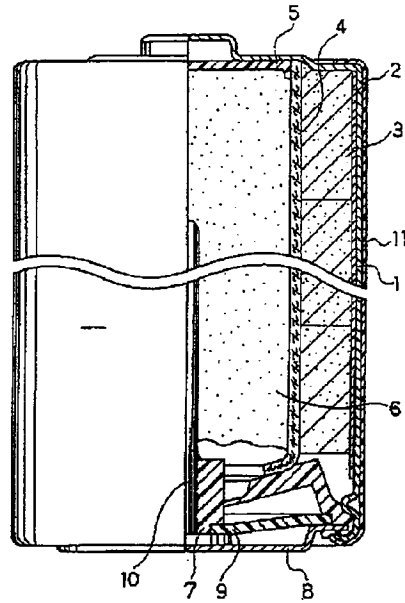
- ※ 1 正極ケース
- 2 導電性被膜
- 3 正極合剤
- 4 セパレータ
- 5 絶縁キャップ
- 6 ゲル状負極
- 7 樹脂封口体
- 8 底板
- 9 絶縁ワッシャ
- 10 負極集電体
- 11 外装ラベル

※

【図2】



【図1】



- 1 正極ケース 3 正極合剤
2 導電性被膜 6 ゲル状負極

フロントページの続き

(72) 発明者 野矢 重人
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(72) 発明者 元谷 祐司
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

Fターム(参考) 5H003 AA02 AA03 BB04 BB15 BC01
BD04
5H011 AA02 AA09 CC06 DD03 DD17
FF03 GG02 HH02
5H015 AA02 AA09 CC02 DD01 EE05
EE06 HH01
5H024 AA03 AA14 CC02 CC07 CC14
CC19 DD02 EE03 EE06 EE09 --
FF09 HH01

